Über

p-Nitrosoanilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Edwin Schaeffer,

aus Oppenweiler, Württemberg.

Tag der mündlichen Prüfung 22. Mai 1895.

Ulm.

J. Ebner'sche Buchdruckerei.

1895.

Über

p-Nitrosoanilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Edwin Schaeffer,

aus Oppenweiler, Württemberg.

Tag der mündlichen Prüfung 22. Mai 1895.

Ulm.

J. Ebner'sche Buchdruckerei.

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0099

Seinen

theuren Eltern

in kindlicher Liebe gewidmet

vom Verfasser.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure

auf Aminbasen war eine Zeitlang nur Folgendes bekannt.

1) Die primären Basen der Fettgruppe liefern die entsprechenden Hydroxylderivate, die der aromatischen Diazokörper oder Abkömmlinge derselben.

2) Die sekundären Basen der Fettgruppe geben Nitrosoderivate, in denen die Nitrosogruppe mit dem Stickstoff in Verbindung steht; von den sekundären Basen hat **Griess** beim Äthylanilin die Bildung des entsprechenden Nitrosoæthylanilins kennen gelehrt.

3) Die tertiären Basen der Fettreihe geben keine Verbindung, wenigstens üben salzsaures Triæthylamin und Kaliumnitrit in der Kälte keine Wirkung aufeinander aus, in der Wärme entsteht Nitrosodiæthylamin. Man hätte hiernach erwarten können, dass salpetrige Säure auf Dimethylanilin entweder nicht oder unter Bildung von Nitrosomethylanilin wirken würde und es musste daher die Beobachtung sehr auffallen, dass Dimethylanilin mit salpetriger Säure behandelt, eine sehr schöne und beständige Verbindung von basischem Charakter liefert. So z. B. giebt eine Mischung von Dimethylanilin, salpetrigsaurem Amyläther, Alkohol und Salzsäure gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_8 H_{11} N_2 O Cl$. Alkalien scheiden aus der Lösung dieser Verbindung grüne Blättchen ab, die kein Chlor mehr enthalten.

Die Aufklärung dieser Nitrosokörper haben wir hauptsächlich **O. Fischer** und **E. Hepp** zu verdanken. Sie konstatierten, dass salpetrige Säure die tertiären Amidobasen in Amidonitrosoverbindungen überführt. [Dimethylanilin liefert p-Nitrosodimethylanilin oder p-Dimethylamidonitrosobenzol $(C_6 H_4) NON (C H_3)^2$] Sie fanden ferner, dass die Chinonoxime beim Erhitzen mit einem Gemisch von Ammoniumacetat und Salmiak in Amidonitrosoverbindungen verwandelt werden. $C_6 H_4 (NOH) O + NH_3 = C_6 H_4 (NO) NH_2 + H_2O$.

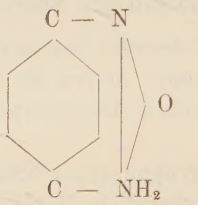
Diese Umwandlung wird in manchen Fällen auch durch Ammoniak allein bewirkt und man kann diese Verbindungen auch als Imidoxime auffassen:

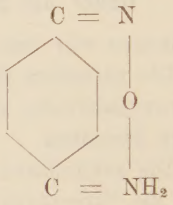
$$C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup \; NOH \\ \diagdown\!\!\!\diagdown \; O \end{matrix} + NH_3 = C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup \; NOH \\ \diagdown \; NH \end{matrix} + H_2O$$

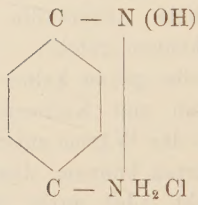
Durch Oxydation gehen sie in Diamidoverbindungen über, während beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren sie wieder in Chi-

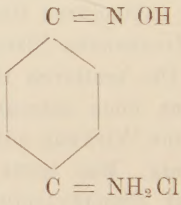
nonoxime und durch Einwirkung von Hydroxylamin in Dichinonoxime verwandelt werden.

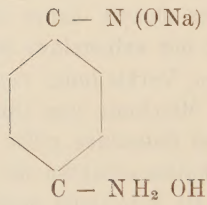
Mit Alkalien und Säuren verbinden sie sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Austritt von Wasser. Ihre Konstitution und die ihrer Salze lässt sich wie die der Chinone und Chinonoxime durch zwei verschiedene Formeln darstellen:

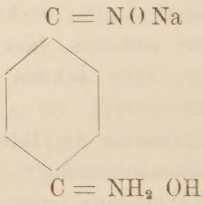






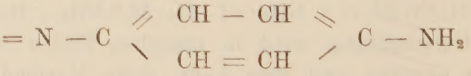






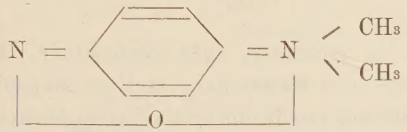
O. Fischer und **E. Hepp.** halten die der ersten Reihe für wahrscheinlicher. Die der zweiten drücken ihre Beziehungen zu den Chinonoximen klarer aus, indem sie sich von diesen dadurch ableiten, dass Sauerstoff durch Imid ersetzt ist. Die Imidchinonoxime treten im freien Zustand als Salze auf, ganz entsprechend den freien Amidosäuren.

Auch folgende Formel ist in Betracht zu ziehen:

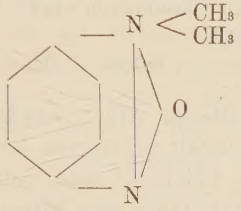


Die meisten Nitrosobasen lösen sich leicht in verdünnter Natron- oder Kalilauge, woraus sie durch Kohlensäure wieder abgeschieden werden. Die dabei entstehenden Natriumsalze zu isolieren gelingt nicht schwer durch vorsichtigen Zusatz von Äther zu der Spuren Wasser enthaltenden alkoholischen Lösung. Die Natriumsalze bilden beim Lösen in Wasser momentan die Nitrosobase zurück. Mit der

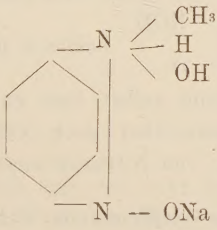
für die Nitrosobasen von **Bæyer** und **Caro** aufgestellten Formel ist die Existenz dieser Natriumsalze nicht gut in Übereinstimmung zu bringen, ausser wenn der Imidwasserstoff sehr leicht durch Natrium ersetzt würde, was jedoch nicht der Fall ist, da metallisches Natrium auf die ätherische Lösung des p-Nitrosomonomethylanilins nicht einwirkt. Mit der Formel:



würden sich die betreffenden Natriumverbindungen leichter erklären lassen, als mit der alten Konstitutionsformel:



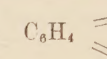
Das Natriumnitrosomonomethylanilin wäre dann durch Addition von Natronlauge unter Lösung einer Bindung zwischen N und O entstanden zu denken:



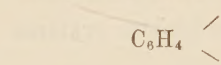
Vielleicht hat man es jedoch nach O. Fischer und E. Hepp auch mit veränderlichen labilen Molekülen zu thun, welche nach den neuen Versuchen von Bæyer nicht selten zu sein scheinen. Jedenfalls müsste die Azoxyform leicht in die Nitrosoform übergehen können, da eine grosse Anzahl von Reaktionen des Nitrosodimethylanilins und Nitrosophenols sich viel einfacher durch die Annahme von Nitrosyl im Molekül erklären lassen. Das eingehende Studium vieler solcher Körper, in denen man zuerst die Gegenwart von Nitrosogruppen annahm, hat gezeigt, dass dieselben in Wirklichkeit als Isonitrosoverbindungen betrachtet werden müssen. So haben **V. Meyer** und **Ceresole** den scharfen Nachweis erbracht, dass der Nitrosoacetessigæther resp. die Nitrosoketone als Isonitrosokörper angesehen werden

müssen und bald darauf haben **V. Meyer** und **Müller** nachgewiesen, dass in der sog. Nitrosomalonsäure das Oxim der Mesoxalsäure vorliegt.

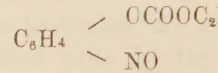
Die Versuche von **Bridge** haben gezeigt, dass man aus Natrium- wie auch aus Silbernitrosophenol mittelst Jodalkylen und Säurechloriden Äther erhalten kann, deren Konstitution der Formel:



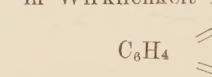
entspricht, d. h. es entstehen Chinonoximæther. Es wurde ferner gefunden, dass die von **Walker** dargestellten Benzoyl- resp. Carboxæthylæther des Nitrosophenols, die er als Nitrosophenolæther beschreibt:



bezw.

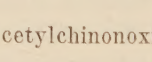


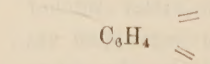
in Wirklichkeit Äther vom Chinonoxim sind:



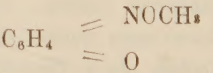
bezw.

Die von **Walker** erhaltenen Äther wurden direkt aus dem aus Natriumphenolat und Amylnitrit erhaltenen Natriumnitrosophenol mittelst Benzoylchlorid resp. Chlorkohlensäureæther dargestellt. **Walker** nahm an, dass hier wirklich Äther vom Nitrosophenol vorlagen, weil das Natrium zuerst (Natriumphenolat) an die Phenolgruppe gebunden war.

Hieraus folgt, dass die Salze vom Nitrosophenol unzweifelhaft die Konstitution besitzen und es ist wohl gerechtfertigt für das Nitrosophenol selbst eine entsprechende Konstitution anzunehmen. Hiefür konnte aber noch weiter ein Beweis geliefert werden. Beim Behandeln von Nitrosophenol mit Essigsäureanhydrid bei 100° entsteht glatt Acetylchinonoxim  Nitrosophenol wäre demnach identisch mit Chinonoxim. Die Chinonoximformel erklärt nach **Bridge** allein und vollständig alle Reaktionen dieses Körpers. Dass die erhaltenen Äther nicht Äther von Nitrosophenol, sondern vom Chinonoxim sind, wird endgiltig bewiesen wie folgt; α-Benzylhydroxylamin resp. α-Methylhydroxylamin führen Benzochinon quantitativ in die Äther



resp.

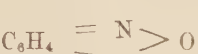


über,

die vollkommen identisch sind mit den aus Natrium- oder Silbernitrosophenol durch Benzylchlorid resp. Methyljodid erhaltenen. Nach **Bridge** zeigen die Erfahrungen über die Äther des Chinonoxims, dass die

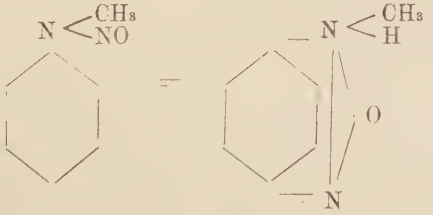
Eigenschaften und die Beständigkeit des Chinons und seiner Derivate hauptsächlich durch die negative oder positive Natur des Moleküls bedingt werden. Da also Nitrosophenol ein Chinonderivat ist, so enthalten die Nitrosobasen, Nitrosoanilin und Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso- sondern eine Isonitrosogruppe entsprechend den Formeln:

salzsaures Salz und

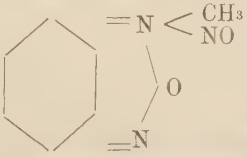


freie Base.

Sehr interessant ist die Entstehung solcher Isonitrosoverbindungen aus den Nitrosaminen. Lässt man alkoholische Salzsäure auf die Nitrosamine einwirken, so entstehen dem Nitrosodimethylanilin verwandte Körper, indem die Nitrosogruppe in den Kern wandert. Behandelt man z. B. Methylphenylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure, so entsteht p-Nitrosomethylanilin, ein Körper, welcher dem von **Bæyer** entdeckten p-Nitrosodimethylanilin vollkommen identisch ist. Ganz wie p-Nitrosodimethylanilin zersetzt sich der Körper beim Erhitzen mit Natronlauge in p-Nitrosophenol und Monomethylamin. Zum Unterschied von p-Nitrosodimethylanilin löst er sich leicht in der Kälte in verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder gefällt.



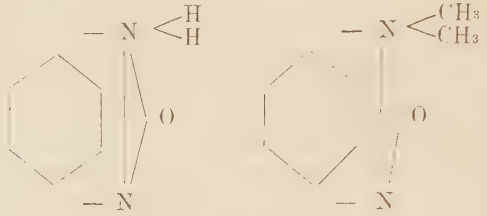
Die Substanz verhält sich wie eine sekundäre Base. Sie giebt deshalb mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Versetzt man z. B. die salzsaure Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so färbt sie sich zunächst rot und scheidet dann p-Nitrosophenylnitrosamin in gelben Flocken ab, die sich mit grüner Farbe in Alkohol lösen.



Auf Grund dieser Umlagerung hofften **O. Fischer** und **E. Hepp** zum Nitrosoanilin zu gelangen, indem sie alkoholische Salzsäure auf Nitrosoacetanilid einwirken liessen; es führte jedoch zu keinem Resultat.

Nitrosodimethyhanilin und Nitrosoanilin.

Nitrosoanilin giebt mit salzsaurem Anilin und Anilin einige Stunden auf 100° erhitzt reichliche Mengen von Azophenin. Dieser Körper ist in allen Eigenschaften identisch mit dem zuerst von **Kimich** aus Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin erhaltenen Produkt. Man hat deshalb vollkommene Analogie zwischen Nitrosoanilin und Nitrosodimethylanilin anzunehmen,



was übrigens auch durch die Parallelversuche bestätigt ist, da bei der Reduktion, Oxydation, Bildung eines Natriumsalzes u. s. f. analoge Körper entstehen.

Die Salze des Nitrosoanilins erhält man auf die gleiche Weise wie die von Schraube dargestellten Salze des Nitrosodimethylanilins.

Von **O. Fischer** und **E. Hepp** ist die Einwirkung der verschiedensten Körper auf Nitrosoanilin studiert worden. Wenn man Nitrosoanilin mit überschüssigem Hydroxylamin versetzt, so verschwindet bald die grüne Farbe und es fallen feine weisse Nadeln aus, die identisch mit dem von **Nietzky** dargestellten Chinondioxim sind.

Salzsaures Phenylhydrazin und Nitrosoanilin geben eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung. Beim Kochen dieses Körpers mit Wasser, sowie mit Säuren und Alkalien tritt unter Stickstoffentwicklung Zersetzung ein. Beim raschen Erhitzen explodiert der Körper. Derselbe ist entstanden durch Addition von 1 mol. Nitrosoanilin mit 1 mol. Phenylhydrazin unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen und hat die Formel $C_{12}H_{12}N_4O$. Beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure zerfällt derselbe in Nitrosoanilin, Stickstoff und Benzol. Als Nebenprodukt bildet sich p-Phenylendiamin, so dass der Prozess folgendermassen verläuft:

$$3\ C_6H_4N_2O + 2\ C_6H_8N_2 = 2\ C_{12}H_{12}N_4O + C_6H_4(NH_2)^2 + H_2O.$$

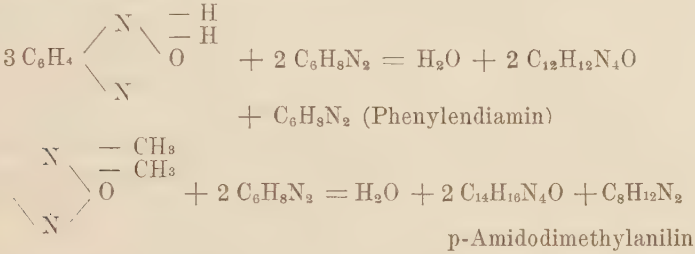
Ganz anders verläuft der Prozess, wenn man auf freies Phenylhydrazin in ätherischer Lösung Nitrosoanilin einwirken lässt. Man kommt dabei zum p-Phenylendiamin. Hier wirkt Phenylhydrazin also lediglich als Reduktionsmittel. Auf Nitrosodimethylanilin, in Äther suspendiert wirkt Phenylhydrazin ebenfalls als Reduktionsmittel. Die Reaktion geht unter Stickstoffentwicklung vor sich und es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die mit dem von **Schraube** ent-

deckten durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Nitrosodimethylanilin erhaltenen Tetramethyldiamidoazoxybenzol identisch sind.

Ebenso wird z. B. Nitrosophenol in ätherischer Lösung durch Phenylhydrazin in p-Amidophenol und p-Azoxyphenol unter stürmischer Gasentwicklung übergeführt.

Das Lösungsmittel, in dem man den Prozess verlaufen lässt, scheint von grossem Einfluss auf die entstehenden Produkte zu sein. Lässt man z. B. den Prozess der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung vor sich gehen, so entstehen ganz andere Produkte: in geringer Menge p-Azodimethylanilin, ferner Dimethylphenylendiamin und beträchtliche Quantitäten von Dimethylamidodiphenylamin. (Analog der Benzoylierung des Nitrosoanilins, bei welcher, je nachdem Alkohol oder Wasser verwendet wird, verschiedene Punkte gebildet werden.)

Im allgemeinen reagieren die Nitrosobasen in saurer (besonders essigsaurer) Lösung mit Phenylhydrazin wie folgt:



$$3\,C_6H_4 \begin{cases} N \begin{cases} -H \\ -H \end{cases} \\ \quad\ \ O \\ N \end{cases} + 2\,C_6H_8N_2 = H_2O + 2\,C_{12}H_{12}N_4O$$

$$+ C_6H_8N_2 \text{ (Phenylendiamin)}$$

$$3\,C_6H_4 \begin{cases} N \begin{cases} -CH_3 \\ -CH_3 \end{cases} \\ \quad\ \ O \\ N \end{cases} + 2\,C_6H_8N_2 = H_2O + 2\,C_{14}H_{16}N_4O + C_8H_{12}N_2$$

p-Amidodimethylanilin.

Wenn man die entstandenen Körper mit verdünnten Mineralsäuren kocht, erhält man unter Stickstoffentwicklung Phenol und die Nitrosobasen, von denen man ausgegangen war. Auch kann man die entsprechenden Diamine, p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-phenylendiamin nachweisen. Die Körper zeigen also das Verhalten von Diazokörpern und müssen als Diazobenzolnitrosoanilin und Diazobenzolnitrosodimethylanilin bezeichnet werden.

Verbindungen mit demselben chemischen Verhalten wie die eben besprochenen erhält man bei der Einwirkung von Nitrosoanilin auf Phenylmethylhydrazin. Es war anzunehmen, dass bei Anwendung schwacher Reduktionsmittel vom Nitrosoanilin ebenfalls ein Azoxykörper erhalten werde, analog dem Nitrosodimethylanilin, welches als salzsaures Salz mit dem mehrfachen Gewicht alkoholischer Kalilauge erwärmt, einen Brei braunrother Krystalle liefert, die sich als Tetramethyldiamidoazoxybenzol, welches man kürzer als p-Azoxydimethylanilin bezeichnen kann, erwiesen. Man erhält beim Nitrosoanilin jedoch wie die vorliegenden Versuche zeigen ein Gemenge von Körpern in schlechter Ausbeute, die wahrscheinlich nicht zu isolieren sind.

O. Fischer und **E. Hepp** stellten durch Einwirkung von p-Nitrosoanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin Indazin ($C_{30}H_{23}N_5$ HCl) dar und durch Einwirkung auf Diphenylnaphtylendiamin kamen sie zum Anilindoisorosindulin.

Herr **Professor Dr. O. Fischer** veranlasste mich nun, durch einige Versuche das chemische Verhalten des p-Nitrosoanilins festzustellen.

Zur Darstellung des zur Nitrosoanilinschmelze verwendeten Nitrosophenols

wurde folgende Vorschrift befolgt:

60 Gramm Phenol, 27 Gramm Natriumhydroxyd und 54 Gramm salpetrigsaures Natron wurden in 1500 Gramm Wasser gelöst und auf 7—8° + abgekühlt. Unter Kühlen und Umschütteln wird allmählich eine Lösung von 150 Gramm Schwefelsäure in 400 Gramm Wasser zugegeben. Nach zwei Stunden filtriert man das ausgeschiedene Chinonoxim ab, wascht mit Eiswasser nach und trocknet schnell auf Thontellern. Man löst in Äther, giebt wenig Thierkohle zur Reinigung zu und schüttelt in der Kälte, bis die Lösung eine grasgrüne Färbung angenommen hat. Es wird abfiltriert, der Äther abdestilliert, bis sich Nitrosophenol abzuscheiden beginnt. Nach dem Auskrystallisieren wird das Präparat auf Thontellern schnell getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt, da es sich in Berührung mit Luft schnell dunkelbraun färbt. Die Ausbeute beträgt 75–80 Prozent

Darstellung von Nitrosoanilin.

1 Theil Nitrosophenol wird mit 5 Theilen Chlorammonium und 10 Theilen trockenem Ammoniumacetat sorgfältig gemischt und die Masse eine halbe Stunde zweckmässig unter Zusatz von wenig Ammoniumkarbonat auf einem kräftigen Wasserbad digeriert. Es ist dabei zu bemerken, dass man durch halbstündiges Erhitzen nicht immer zum Ziel kommt und ist dieser Umstand wohl der mehr oder weniger guten Beschaffenheit des verwendeten Ammoniumacetats zuzuschreiben. Die Schmelze musste bei einem von Dr. König & Cie. bezogenen Ammoniumacetat oft 35–45 Minuten digeriert werden. Das Ende der Reaktion sieht man am besten daran, wenn man eine kleine Probe auf Thonteller streicht, dieselbe überzieht sich dann beim Erkalten mit einem prächtig stahlglänzenden Anflug, auch hat dann die ganze Schmelze eine fast blauschwarze Farbe angenommen, in dünnen Schichten tiefdunkelgrün mit einem Stich ins Braune. Man trägt nun die Schmelze in möglichst wenig kaltes Wasser ein, wobei das gebildete Nitrosoanilin sich als dunkelgrüner Niederschlag absetzt.

Die häufigen Versuche haben gezeigt, dass es nicht gleichgiltig ist, ob die vollendete Schmelze in Wasser gegossen wird oder umgekehrt; im ersteren Fall wurde eine bedeutend bessere Abscheidung des Nitrosoanilins erzielt.

Der Niederschlag wird nach 12 Stunden abfiltriert. Dem wässerigen schwach ammoniakalischen Filtrat entzieht Äther noch eine kleine Menge Nitrosoanilin. Der Filterrückstand wird noch mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit dem etwa dreifachen Volum Wasser angerührt, auf etwa 60—70° erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die grüne Farbe in dunkelrotbraun übergegangen ist. Das Nitrosoanilin wird nun unter guter Kühlung mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in heissem Benzol unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Thierkohle gekocht und filtriert. Die schön grüne Lösung scheidet nach dem Concentrieren das Nitrosoanilin in prächtigen stahlblauen gekrümmten Nadeln ab, welche bei 173—174° schmelzen. Im Toluolbad trocknen.

Was die Ausbeute betrifft, so wäre noch beizufügen, dass beim Eingiessen in Wasser sich etwa 50 Prozent unreines Nitrosoanilin abscheiden, die nach der Reinigung mit Schwefelsäure und Ammoniak und nach der Umkrystallisation auf 20 Prozent des angewandten Nitrosophenols reduziert werden.

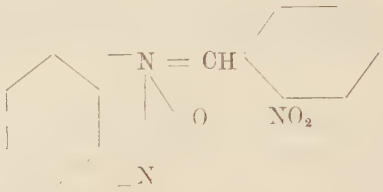
Condensationsversuche von Nitrosoanilin mit Aldehyden.

Es kamen dabei zur Verwendung:

1) o-p- und m-Nitrobenzaldehyd.
2) Formaldehyd.
3) Salicylaldehyd.

Der Versuch mit den verschiedenen Nitrobenzaldehyden wurde zuerst durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle auf dem Wasserbad mit absolutem Alkohol ausgeführt. Nachdem keine Einwirkung stattgefunden hatte, wurde im geschlossenen Rohr mit absolutem Alkohol und dann mit Benzol gearbeitet; auch dabei war das Resultat ein negatives. Zuletzt wurde ohne Flüssigkeit im geschlossenen Rohr 2 bis 3 Stunden im Wasserbad erhitzt. Da sich während der Reaktion im oberen Teil der Röhre Wassertropfen ansammelten, mussten die beiden Körper unter Wasseraustritt aufeinander eingewirkt haben; das Reaktionsprodukt, eine dunkelbraune Masse bildend, war aus keinem Lösungsmittel zum Crystallisieren zu bringen.

Das Reaktionsprodukt war wahrscheinlich folgendes:



Ein Versuch mit Formaldehyd war vollständig resultatlos.

Dagegen wurde mit Salicylaldehyd eine Verbindung in schönen gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die Base mit überschüssigem Salicylaldehyd zwei Stunden im Wasserbade erhitzt; die anfangs flüssige Masse erstarrte. Sie wurde zunächst kalt mit Methylalkohol gewaschen, abfiltriert und dann mehrere Male mit Benzol-Holzgeist ausgekocht. Es blieb ein sehr schwer löslicher, krystallinischer, flimmernder Niederschlag von brauner Farbe und schwach grünlichem Schimmer, sehr schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Toluol, etwas besser in Cymol und Cumol. Mit Schwefelsäure wird er in Salicylaldehyd gespalten.

Erweicht von 235° an und schmilzt bei 245° zusammen.

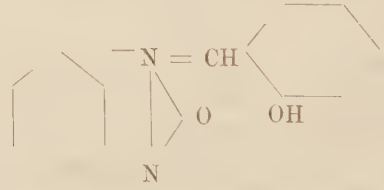
Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,1507
Volumen	= 16,9
Barometer	= 742
Temperatur	= 19°.

Hieraus berechnen sich 0,018958 gr N, entsprechend 12,58% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,38%	12,58%.

Dem Körper kommt folgende Konstitution zu:



Diazotierung des Nitrosoanilins u. Darstellung des betreff. Goldsalzes.

1 Gramm Nitrosoanilin wurde in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und die berechnete Menge Natriumnitrit unter Eiskühlung zugegeben. (Auf 1 Gramm Nitrosoanilin kommen 0,56 Natriumnitrit und 0,727 HCl. 2,181 conc. wässerig. Salzsäure.

Das Diazotierungsprodukt wird in eine Lösung von 0,5 Goldchlorid in 10 Gramm Wasser eingetragen. Es fällt ein gelbbrauner Körper aus, der abfiltriert, dann zwischen Fliesspapier und zuletzt in ganz gelinder Wärme getrocknet wird. Auf dem Platinblech rasch erhitzt verpufft derselbe mit schwachem Geräusch.

Goldbestimmung.

Angewandte Substanz = 0,1392 lieferte nach der Gewichtskonstanz 0,0681 metall. Gold, entsprechend 48,92 Au.

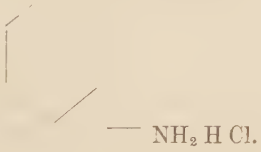
Berechnet:	Gefunden:
49,31 Au.	48,92 Au.

Es wurde noch eine Chlorbestimmung ausgeführt, durch Glühen mit Ätzkalk im offenen Rohr.

Angewandte Substanz 0,3718 lieferte 0,5291 AgCl. entsprechend 0,1309 Cl. = 35,21% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
35,54% Cl.	35,21% Cl.

Die Konstitution der Diazoverbindung resp. des Goldsalzes derselben ist demnach folgende:



Salze des Nitrosoanilins.

Nachdem von **O. Fischer** und **E. Hepp** bereits das Natriumsalz dargestellt und analysiert wurde, bleibt nur noch übrig, die mineralsauren Salze zu analysieren, einige organische Salze darzustellen und ebenfalls der Analyse zu unterwerfen. Die Salze dissozieren alle sehr leicht; die mineralsauren lösen sich mit gelber Farbe in Wasser.

Salzsaures Salz.

1 Gramm Nitrosoanilin wurde in etwa 10 ccm verdünnt. Alkohol gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure gesättigt. Das Ende der Sättigung sieht man am besten durch vollständiges Verschwinden der grünen Farbe. Es krystallisieren nach einigen Tagen tiefdunkelbraune Krystalle aus.

Schwefelsaures Salz.

1 Molekül Nitrosoanilin wird in Äther gelöst und mit einer Lösung eines halben Moleküls conc. Schwefelsäure in Äther versetzt.

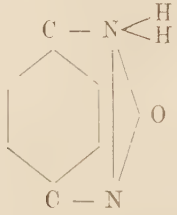
Der fast weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

SO_3 Bestimmung.

Angewandte Substanz 0,1156 lieferten
0,0778 $BaSO_4$ = 0,02671 SO_3.
entsprechend 23,10% SO_3.

Berechnet:	Gefunden:
23,39% SO_3	23,10%.

Man braucht demnach zwei Moleküle Nitrosoanilin auf 1 Molekül H_2SO_4.



$+ (H_2SO_4)\ ^1/_2$

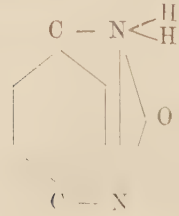
Oxalsaures Salz.

Eine alkoholische Nitrosoanilinlösung wird mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung im Überschuss versetzt. Es fällt ein grünliches Salz aus. Man filtriert ab und krystallisiert mehreremal aus heissem Alkohol um; die Krystalle schiessen in grünen Drusen an. Man trocknet bei 100°.

Verbrennung.

0,1255 gr angewandte Substanz lieferten
0,2306 gr CO_2 = 0,0627 gr C, entsprechend
50,03% C
0,0486 gr H_2O = 0,0054 gr H entsprechend
4,29% H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,29%	50,03%
H = 4,18%	4,29%.



$+ \left(\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right)^1/_2$

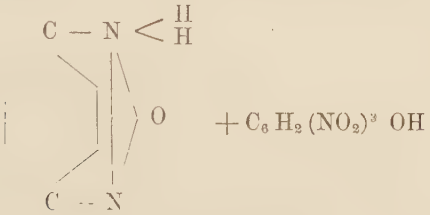
Picrinsaures Salz.

Eine alkoholische Nitrosoanilinlösung (1 mol.) wird mit einer alkoholischen Picrinsäurelösung (1 mol.) versetzt. Man stellt einige Tage bei Seite. Es hinterbleibt ein bräunliches Krystallpulver, welches sich schwer wieder umkrystallisieren lässt, da es sehr leicht dissoziiert.

Verbrennung.

0,1733 angewandte Substanz lieferten
0,2592 CO_2 = 0,07069 gr C entsprechend
40,79% C.
0,0417 H_2O = 0,004633 H entsprechend
2,67%.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,02%	40,79%
H = 2,56%	2,67%



Man sieht aus den Analysen, dass 1 mol. Nitrosoanilin 1 mol. einer einwerthigen Säure addiert.

Reduktionsversuche.

Nachdem **O. Fischer** und **E. Hepp** gezeigt hatten,*) dass Nitrosoanilin mit Zinn und Salzsäure glatt p-Phenylendiamin liefert, war es interessant zu erfahren, ob dasselbe mit schwachen Reduktionsmitteln behandelt ein Zwischenprodukt liefern würde, analog dem Nitrosodimethylanilin, welches mit Phenylhydrazin in neutraler Lösung Tetramethyldiamidoazoxybenzol liefert.

Zur Anwendung kamen folgende Reduktionsmittel:

1) 2prozentiges Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung),
2) Zinkstaub und Wasser,
3) Alkoholisches Kali.

Sowohl mit 1 als auch mit 2 kommt man zu einem Körper in grossen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 140°; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt erhält man Chinon. Der Schmelzpunkt und Chinonbildung weisen auf p-Phenylendiamin hin.

*) Bd. 21. I. 684 der Berl. Berichte.

Bei der Reduktion mit alkoholischem Kali erhält man Körper, die keinen bestimmten Schmelzpunkt haben. Wenn man 1 Teil Nitrosoanilin in möglichst wenig absoluten Alkohols löst, mit dem mehrfachen Gewicht alkoholischen Kali's versetzt, auf dem Wasserbad 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, dann gleiche Raumtheile Wasser zugiebt, den Alkohol abdestilliert und den Rückstand mit Äther ausschüttelt, so erhält man nach dem Abdunsten des letzteren einen öligen Rückstand, der nach einigen Tagen in der Kälte zu [illegible] schlecht ausgebildeten Krystallen erstarrt: der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 100 und 110°. Auch ist die Ausbeute eine ganz minimale.

Benzoylierungsversuche.

Bei der Benzoylierung des Nitrosoanilins ist Alkohol als Lösungsmittel, wie die Versuche gezeigt haben, sorgfältig zu vermeiden. Die Benzoylierung mit Zusatz von Alkohol führt zu verschiedenartigen Körpern, die schwer voneinander zu trennen sind und sich total von denjenigen unterscheiden, welche durch Benzoylierung in rein wässriger Lösung erhalten wurden.

Nach Baumann wurden angewandt:

2,0 Nitrosoanilin.
90,0 10prozentige Natronlauge.
12,0 Benzoylchlorid.

Nachdem das Nitrosoanilin in der Natronlauge gelöst war, wurde das Benzoylchlorid unter schwacher Kühlung und kräftigem Umschütteln langsam portionenweise eingetragen. Es [illegible] ein hellbräunlicher Körper aus, der abfiltriert, mit Wasser ausgekocht und dann in einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther umkrystallisiert wurde. Aus der wässerigen Auskochung schied sich ein flockiger weisslicher Körper aus, der sich auf Zusatz von Natronlauge beinahe vollständig löste. Wahrscheinlich hatte sich [illegible]säure gebildet. Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung krystallisierten zwei Körper aus, der eine in dunkelbraunen Drusen, der andere in hellbraunen Nadeln. Da kein spezifisches Lösungsmittel für den einzelnen zu finden war, wurden sie mechanisch voneinander getrennt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Die hellbraunen Krystalle schmolzen bei 142°, die dunkelbraunen bei 175°. Eine Untersuchung auf Chlor ergab die Abwesenheit desselben, es wurde deshalb von dem bei 175° schmelzenden Körper, der sich in weitaus grösserer Menge gebildet hatte, eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Angewandte Substanz	= 0,1886
Volumen	= 10,6
Barometer	= 734
Temperatur	= 15°.

Hieraus berechnet sich 0,01198 gr N, entsprechend 6,35% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,16% N	6,35%.

Dieser Stickstoffgehalt stimmt weder auf eine Verbindung, die aus einem Molekül Nitrosoanilin und einer Benzoylgruppe besteht, noch auf eine solche, die zwei Benzoylgruppen hat. Der Stickstoffgehalt entspricht vielmehr dem des Benzoylnitrosophenyläthers (Benzoylchinonoxim.)

$$O \quad C \begin{matrix} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH = CH \diagup \end{matrix} C - NOCOC_6H_5$$

Es ist daher anzunehmen, dass sich bei Anwendung der starken Natronlauge aus dem Nitrosoanilin Ammoniak abgespalten hatte und Nitrosophenol zurückgebildet wurde, welche Annahme durch einen neuen Versuch mit viel weniger Natronlauge bestätigt wurde. Der bei 142° schmelzende Körper war in so geringer Menge vorhanden, dass mit demselben keine Versuche angestellt werden konnten. Derselbe ist jedenfalls identisch mit dem beim folgenden Versuch erhaltenen Benzoylierungsprodukt:

1 Gramm Nitrosoanilin wurde in etwa 150 cctm Wasser gelöst unter Zusatz von soviel Kalilauge, als eben zur Salzbildung nötig war. Hierauf wurden etwa zwei Gramm Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben und solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollständig verschwunden war. Es scheidet sich ein hellbrauner Körper aus, der auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in absolutem siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Benzoylierungsprodukt scheidet sich in kaffeebraunen Nadeln oder Blättchen aus, die im Exsiccator noch etwas dunkler werden. Die Substanz verbrennt auf dem Platinblech vollständig und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 142 bis 143°.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,1594
Volumen	= 12,4
Barometer	= 734
Temperatur	= 15°.

Hieraus berechnet sich 0,014018 Gramm N, entsprechend 8,78% N.

Berechnet:	Gefunden:
8,48% N	8,78%.

Verbrennung.

0,2251 angewandte Substanz lieferten
0,5984 CO_2 = 0,1632 C, entsprechend 72,50% C.
0,0937 H_2O = 0,0104 gr H, entsprechend 4,62% H.

Berechnet für $C_6H_4(NO)N(C_{14}O_2H_{10})$		Gefunden:
C	72,72%	72,50%
H	4,24%	4,62%
N	8,48%	8,78%
O	= 14,56% (Differenz)	14,10%

Nach der Analyse mussten also zwar Benzoylgruppen eingetreten sein und wäre der Verbindung folgende Konstitution zuzuschreiben:

Bei der Benzoylierung des Nitrosoanilins ist nach diesen Versuchen ein Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, indem dann mehr oder weniger Benzoylchinonoxim gebildet wird.

Einwirkung von Resorcin und Orcin auf Nitrosoanilin.

Drei Theile salzsaures Nitrosoanilin wurden mit zwei Theilen Resorcin in alkoholischer Lösung einige Stunden gekocht. Die Mischung nimmt bald eine fuchsinrote Farbe an; man kocht dann noch so lange, bis keine Farbenveränderung mehr eintritt. Der Alkohol wird dann grösstenteils abdestilliert, der Rückstand mit viel Wasser versetzt und die Base mit Ammoniak gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde der auf dem Filter gesammelte Niederschlag zur Entfernung des als Nebenprodukt entstandenen Phenylendiamins öfter mit Wasser

ausgewaschen und dann mit etwa 2 Prozent Salzsäure haltendem Alkohol ausgekocht. Es zeigte sich dabei, dass der unlösliche Theil sehr beträchtlich war und sich wenig Farbstoff gebildet hatte. Die Lösung wurde zur Gewinnung des Sulfats mit etwa 2 cctm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Doch da in Anbetracht der geringen Menge Farbstoff beim Stehenlassen sich nichts ausschied, wurde derselbe durch eine Mischung von Äther und Alkohol ausgefällt. Das Gewicht des ausgefällten Sulfats, welches nach dem Trocknen eine bräunliche Farbe annahm, betrug etwa 2 dcgr. bei 3 Gramm angewandter Substanz. Das Resultat entspricht also vollständig demjenigen, welches Nietzky und Mäckler (Bd. 23. 718 d. Berl. Ber.) erhalten haben.

Nach dem Vorgange dieser Herren war es angezeigt, an Stelle von Resorcin Orcin zu verwenden, wodurch die Ausbeuten bedeutend besser wurden. Es ist wohl anzunehmen, dass die Reaktion deswegen besser und glatter verläuft, weil die CH_3 Gruppe eine dirigierende Wirkung auf die neu eintretenden Gruppen ausübt. 1,5 Gramm salzsaures Nitrosoanilin wurden mit 1 Gramm Orcin in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Reaktionsprodukt genau so weiter behandelt wie bei dem Versuch mit Resorcin. Die fast rein violette bis karminrothe Farbe, welche die Mischung annahm, liess darauf schliessen, dass sich weniger Nebenprodukte wie bei dem obigen Versuch gebildet hatten, was sich auch durch die Ausbeute bestätigte, man erhält etwa 30 Prozent des angewandten Nitrosoanilins.

Es wurde zuerst das Sulfat dargestellt, welches sich beim Eindampfen der wie oben behandelten Flüssigkeit abscheidet. Man löst dasselbe dann in möglichst wenig Wasser, filtriert und fällt dann in der Siedehitze mit Ammoniak. Um die Base möglichst rein zu erhalten, wurde dieselbe nochmals gelöst und gefällt.

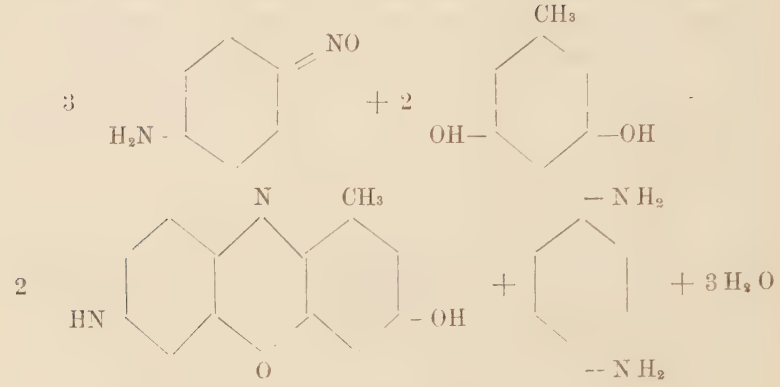
Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,1532
Volumen	= 17,40
Barometer	= 730
Temperatur	= 15°.

Hieraus berechnet sich 0,01956 gr N, entsprechend 12,76% N.

Berechnet:	Gefunden:
12,38% N.	12,76%.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Oxydationsversuche.

1,5 salzsaures Nitrosoanilin in 50 ccm Wasser gelöst wurden mit einem Ueberschuss einer Kaliumpermanganatlösung (1:20 versetzt und einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Man filtriert von Zeit zu Zeit eine Probe ab, zieht mit Äther aus und dunstet auf einem Uhrglas ab. Ist der Rückstand gelb bis gelbbraun, so ist die Reaktion beendigt. Man schüttelt nun im Scheidetrichter solange mit Äther aus, bis derselbe nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Sodann wird, nachdem man den Äther mit Chlorcalcium getrocknet hat, derselbe bis auf einige ccm abdestilliert und zum Krystallisieren beiseite gestellt. Die schmutzig rotbraunen Krystalle werden in mit wenig Alkohol versetztem Wasser heiss gelöst und die Lösung vom Harz abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert ein Körper in langen gelben Nadeln aus vom Schmelzpunkt 147°, dem des p-Nitranilins. Bei dem Versuch ist darauf zu achten, dass man das übermangansaure Kalium nicht zu lange einwirken lässt, indem sonst die Ausbeute eine ganz schlechte wird. Auffallend bei der Reaktion ist ferner, dass bedeutend mehr Permanganat verbraucht wird, als theoretisch nötig wäre. Der Versuch wurde auch mit Ferricyankalium angestellt, doch scheint die Reaktion nicht so gut zu verlaufen, wie mit Permanganat.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	= 0,0813
Volumen	= 14,6
Barometer	= 737
Temperatur	= 17°.

Hieraus berechnen sich 0,016422 gr N, entsprechend 20,19% N.

Berechnet:	Gefunden:
20,28%	20,19%

Der Körper stimmt also im Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt mit dem p-Nitranilin vollständig überein.

Acetylierungsversuche führten zu keinem Resultat; es wurde mit Essigsäureanhydrid in der Kälte und Wärme gearbeitet; ebensowenig gelang es mit Acetylchlorid nach der Baumann'schen Methode.

Um ein **dem Phenylglycocoll** analoges Derivat zu bekommen, wurden molekulare Mengen Nitrosoanilin und **Monochloressigsäure** einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eingiessen in Wasser fiel ein brauner Körper aus, der aus allen Lösungsmitteln als harzige Masse sich wieder abschied.

Die Resultate dieser Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Die Nitrosoanilinschmelze muss je nach der Beschaffenheit des verwendeten Ammoniumacetats oft 35—45 Minuten auf dem Wasserbad digeriert werden.
2. Die Kondensation des Nitrosoanilins mit o-p- und m-Nitrobenzaldehyd, ebenso mit Formaldehyd giebt schlechte Resultate; sehr leicht erfolgt die Kondensation mit Salicylaldehyd.
3. Durch Diazotierung des Nitrosoanilins kommt man zu einem Körper, der mit Goldchlorid sich leicht zu einem Doppelsalz vereinigt.
4. 1 Molekül Nitrosoanilin addiert 1 Molekül einwertige Säure.
5. Durch Reduktion des Nitrosoanilins mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Wasser bildet sich glatt p-Phenylendiamin. Mit alkoholischem Kali erhält man ein Gemenge von Körpern, welches schwer zu trennen ist.
6. Durch Benzoylierung des Nitrosoanilins bei Anwendung überschüssiger Kalilauge kommt man zum Benzoylnitrosophenyläther. Bei Anwendung von wenig Kalilauge zum Dibenzoylnitrosoanilin. Lässt man den Prozess in alkoholischer Lösung verlaufen, so erhält man ganz andere Körper.
7. Bei der Einwirkung von Resorcin auf Nitrosoanilin erhält man geringe Mengen der Resorufaminbase. Mit Orcin geht die Reaktion glatter vor sich.

8. Bei der Einwirkung von überschüssigem Kaliumpermanganat erhält man p-Nitranilin.
9. Die Acetylierung erfolgt nicht glatt.
10. Es gelingt nicht, mit Monochloressigsäure zu einem Nitrosophenylglycocoll zu gelangen.

Lebenslauf.

Geboren am 5. November 1868 (protestant. Confession) zu Oppenweiler, Oberamts Backnang in Württemberg, besuchte ich zuerst die Schule meines Geburtsorts, dann die Realschule in Stuttgart und später das Reallyceum in Calw. Nach Absolvierung des einj.-freiwill. Examens trat ich bei Apotheker Laccorn in Plochingen in die pharmaceutische Lehre und konditionierte nach dem Gehilfenexamen in Bern, Stuttgart und Schwäbisch-Gmünd. Zum Zweck des pharmaceutisch. Studiums bezog ich die Universität München und erhielt im Januar 1893 die Approbation. Bis April 1894 studierte ich ebenfalls in München vorwiegend Chemie, Physik und Botanik. Im Sommer 1894 bezog ich die Universität Erlangen, um die vorliegende Arbeit anzufangen, die im Wintersemester 1895 ihren Abschluss fand.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor **Dr. Otto Fischer** im Erlanger Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor **Dr. Otto Fischer** meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche derselbe jederzeit meinen Arbeiten zugewendet hat.

Edwin Schaeffer.